

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-277822

(43)Date of publication of application : 24.10.1995

---

(51)Int.Cl.

C04B 35/495

H01L 41/187

H01L 41/24

---

(21)Application number : 06-071785

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.04.1994

(72)Inventor : TAKAHASHI KEIICHI  
NISHIDA MASAMITSU  
KUGIMIYA KOICHI

---

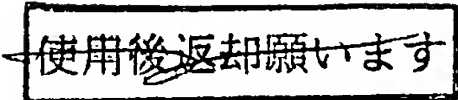
## (54) PIEZOELECTRIC ELEMENT MATERIAL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To enable sintering even at a low temp. by using Pb-contg. ceramics having a specified average grain size and a specified grain size distribution and to obtain a piezoelectric element material having improved piezoelectric characteristics of piezoelectric ceramics by controlling the fine structure of the Pb-contg. ceramics.

CONSTITUTION: This piezoelectric element material contains Pb-contg. ceramics having 0.5-5 $\mu$ m average grain size and a grain size distribution in which  $\geq 90$ wt.% grains are within the range of 0.5-5 $\mu$ m. The basic compsn. of this material is preferably represented by the general formula  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_a\text{Ti}_b\text{Zr}_c\text{O}_3$  (where  $a+b+c=1$ ,  $0.20 \leq a \leq 0.30$ ,  $0.30 \leq b \leq 0.45$ ,  $0.30 \leq c \leq 0.40$  and  $0.01 \leq x \leq 0.20$ ) and 0.01-0.2wt.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is preferably added to the basic compsn.

---



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開平7-277822

(43) 公開日 . 平成 7 年 (1995) 10月24日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>  
C 0 4 B 35/495  
H 0 1 L 41/187  
41/24

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/ 00 J  
H 0 1 L 41/ 18 1 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-71785	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 4 月11日	(72) 発明者	▲高▼橋 慶一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	西田 正光 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	釘宮 公一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 池内 寛幸 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 圧電素子材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 低温で焼結でき、焼結性がよく、その微細構造を制御した圧電セラミックスとその製造方法を提供する。

【構成】 圧電セラミックス粉末として組成が P b 0.9 S r 0.1 (M g 1/3 N b 2/3 ) 0.255 T i 0.38 Z r 0.365 、及び P b (N i 1/3 N b 2/3 ) 0.45 T i 0.35 Z r 0.2 O 3 など原料粉末を媒体攪拌ミルを用いて、直径 0.6 m m のジルコニア玉石と共に、有機系の分散剤及び水を加え、平均粒子径約 0.2 μ m に粉砕したのち乾燥させ、造粒した。この粉体を、金型を用いて直径 13 m m 、厚さ約 1 m m の円板状の成形体を作製し、通常の焼成温度よりも低温で 2 時間焼成し、微細構造を制御した圧電セラミックスを製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスの平均結晶粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、かつ前記平均粒径の粒子が90重量%以上 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の間に分布するPb系セラミックスを含む圧電素子材料。

【請求項2】 平均結晶粒径が $1 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、かつ前記平均結晶粒径の粒子が75重量%以上 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の間に分布するPb系セラミックスを含む請求項1に記載の圧電素子材料。

【請求項3】 圧電素子材料組成が一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{A TiB ZrC O}_3$ で示され、(但し $A+B+C=1$ )

$0.20 \leq A \leq 0.30$

$0.30 \leq B \leq 0.45$

$0.30 \leq C \leq 0.40$

$0.01 \leq x \leq 0.20$

を満足する基本組成を主成分とする請求項1または2に記載の圧電素子材料。

【請求項4】  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.01~0.2重量%の範囲存在させる請求項3に記載の圧電素子材料。

【請求項5】 組成が一般式 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{A TiB ZrC O}_3$ で示され、(但し $A+B+C=1$ )

$0.40 \leq A \leq 0.55$

$0.15 \leq B \leq 0.30$

$0.10 \leq C \leq 0.30$

を満足する基本組成を主成分とする請求項1に記載の圧電素子材料。

【請求項6】  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.01~0.5重量%の範囲存在させる請求項5に記載の圧電素子材料。

【請求項7】 組成が一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{A TiB ZrC O}_3$ で示され、(但し $A+B+C=1$ )

$0.35 \leq A \leq 0.55$

$0.15 \leq B \leq 0.40$

$0.15 \leq C \leq 0.40$

$0.01 \leq x \leq 0.10$

を満足する基本組成を主成分とする請求項1または2に記載の圧電素子材料。

【請求項8】  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.01~0.5重量%の範囲存在させる請求項5に記載の圧電素子材料。

【請求項9】 一般式 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{B TiC ZrD O}_3$ で示され、(但し $A+B+C=1$ )

$0.25 \leq A \leq 0.45$

$0.20 \leq B \leq 0.35$

$0.20 \leq C \leq 0.40$

を満足する基本組成を主成分とする圧電素子材料に対して、Pbの一部を、アルカリ土類金属及び希土類元素のなかから選ばれた少なくとも1種の金属で0.01~0.2モル%置換し、かつ副成分として、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.01~0.5重量%存在させた請求項1または2に

記載の圧電素子材料。

【請求項10】 組成が一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{A}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{B TiC ZrD O}_3$ または、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{A}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{B TiC ZrD O}_3$ または $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{A}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{B TiC ZrD O}_3$ で示され、(但し $A+B+C+D=1$ )

$0.05 \leq A \leq 0.55$

$0.05 \leq B \leq 0.55$

$0.15 \leq C \leq 0.30$

$0.15 \leq D \leq 0.30$

$0.01 \leq x \leq 0.20$

を満足する基本組成を主成分とする圧電素子材料に対して、副成分として、希土類元素の酸化物から選ばれた少なくとも1種を0.01~0.5重量%、及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.05~0.5重量%添加含有してなる請求項1または2に記載の圧電素子材料。

【請求項11】 粉体の平均粒子径が $0.4 \mu\text{m}$ 以下で、かつ前記粉体の粒度分布が前記平均粒子径の2倍以上の大きさの粒子の割合を7重量%以上含む微粉体を焼結前原料粉体として用い、焼結前原料粉体を焼結してセラミックスの平均結晶粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、かつ前記平均粒径の粒子が90重量%以上 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の間に分布するPb系セラミックスを含む圧電素子材料を得る圧電素子材料の製造方法。

【請求項12】 粉体媒液の体積が粉体の真の体積の4倍以下の量でかつ分散剤を添加して粉碎し、かつ $0.6 \text{ mm}$ 以下の微小な玉石を用いた請求項11記載の圧電素子材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、精密機械の位置決め、ビデオオートトラッキング用圧電アクチュエーター、セラミックフィルタ、セラミック発振子等の圧電素子、赤外線センサー、リニアアレイセンサー等の焦電素子等の用途に用いられる圧電セラミックス及び電歪セラミックス等の圧電素子材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】強誘電性セラミックスまたは圧電セラミックスとしては、従来より $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 二成分系、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{ZrO}_3$ 三成分系、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{A}(\text{Sn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{B TiC ZrD}_3$ 四成分系組成等より成るセラミックス材料がある。これらの従来のセラミックス材料は、その構成成分がほとんど全部がセラミックスであり、原料あるいは仮焼粉末を所定の形状に成形したのち、高温で焼成して作製される。これら従来の圧電セラミックスでは成分の組成比を選ぶことにより用途に応じて種々の特性の圧電セラミックスが作製され、アクチュエーター、セラミックフィルタ、圧電プザー、圧電点火

栓、超音波振動子などの用途に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の圧電セラミックスは、その作製上PbOの蒸発や2次相の生成などが免れず、十分その材料系が持つ特性を示すセラミックスが得られていなかった。とくに焼結性を阻害するような元素例えばSr等のアルカリ土類元素を含む場合などに十分緻密な焼結体を得られず、その材料が持つ特性を十分発揮することは、困難であった。そこで、その焼結性を向上させ、微細な構造を制御することは、優れた特性を持ったセラミックスを得るために必要なことである。

【0004】本発明は、前記従来の問題を解決するため、低温でも焼結でき、その微細構造を制御して圧電セラミックスの圧電特性を向上した圧電素子材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の圧電素子材料は、セラミックスの平均結晶粒径が0.5～5μmであり、かつ前記平均粒径の粒子が90重量%以上0.5～5μmの間に分布するPb系セラミックスを含むという構成を備えたものである。

【0006】前記構成においては、平均結晶粒径が1～3μmであり、かつ前記平均結晶粒径の粒子が75重量%以上1～3μmの間に分布するPb系セラミックスを含むことが好ましい。

【0007】また前記構成においては、圧電素子材料組成が一般式 $Pb_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})ATiBZrC O_3$ で示され、(但し $A+B+C=1$ )

$$0.20 \leq A \leq 0.30$$

$$0.30 \leq B \leq 0.45$$

$$0.30 \leq C \leq 0.40$$

$$0.01 \leq x \leq 0.20$$

を満足する基本組成を主成分とすることが好ましい。

【0008】また前記構成においては、 $Fe_2O_3$ を0.01～0.2重量%の範囲存在させることが好ましい。また前記構成においては、組成が一般式 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})ATiBZrC O_3$ で示され、(但し $A+B+C=1$ )

$$0.40 \leq A \leq 0.55$$

$$0.15 \leq B \leq 0.30$$

$$0.10 \leq C \leq 0.30$$

を満足する基本組成を主成分とすることが好ましい。

【0009】また前記構成においては、 $Fe_2O_3$ を0.01～0.5重量%の範囲存在させることが好ましい。また前記構成においては、組成が一般式 $Pb_{1-x}Sr_x(Ni_{1/3}Nb_{2/3})ATiBZrC O_3$ で示され、(但し $A+B+C=1$ )

$$0.35 \leq A \leq 0.55$$

$$0.15 \leq B \leq 0.40$$

$$0.15 \leq C \leq 0.40$$

$$0.01 \leq x \leq 0.10$$

を満足する基本組成を主成分とすることが好ましい。

【0010】また前記構成においては、 $Fe_2O_3$ を0.01～0.5重量%の範囲存在させることが好ましい。また前記構成においては、一般式 $Pb(Ni_{1/3}Ta_{2/3})BTiCZrDO_3$ で示され、(但し $A+B+C=1$ )

$$0.25 \leq A \leq 0.45$$

$$0.20 \leq B \leq 0.35$$

$$0.20 \leq C \leq 0.40$$

を満足する基本組成を主成分とする圧電素子材料に対して、Pbの一部を、アルカリ土類金属及び希土類元素のなかから選ばれた少なくとも1種の金属で0.01～0.2モル%置換し、かつ副成分として、 $Fe_2O_3$ を0.01～0.5重量%存在させることが好ましい。

【0011】また前記構成においては、組成が一般式 $Pb_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})A(Ni_{1/3}Nb_{2/3})BTiCZrDO_3$ または、 $Pb_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})A(Ni_{1/3}Ta_{2/3})BTiCZrDO_3$ または $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})A(Ni_{1/3}Ta_{2/3})BTiCZrDO_3$ で示され、(但し $A+B+C+D=1$ )

$$0.05 \leq A \leq 0.55$$

$$0.05 \leq B \leq 0.55$$

$$0.15 \leq C \leq 0.30$$

$$0.15 \leq D \leq 0.30$$

$$0.01 \leq x \leq 0.20$$

を満足する基本組成を主成分とする圧電素子材料に対して、副成分として、希土類元素の酸化物から選ばれた少なくとも1種を0.01～0.5重量%、及び $Fe_2O_3$ を0.05～0.5重量%添加含有してなることが好ましい。

【0012】次に本発明の圧電素子材料の製造方法は、粉体の平均粒子径が0.4μm以下で、かつ前記粉体の粒度分布が前記平均粒子径の2倍以上の大きさの粒子の割合を7重量%以上含む微粉体を焼結前原料粉体として用い、焼結前原料粉体を焼結してセラミックスの平均結晶粒径が0.5～5μm、かつ前記平均粒径の粒子が90重量%以上0.5～5μmの間に分布するPb系セラミックスを含む圧電素子材料を得るという構成を備えたものである。

【0013】前記構成においては、粉体媒液の体積が粉体の真の体積の4倍以下の量でかつ分散剤を添加して粉碎し、かつ0.6mm以下の微小な玉石を用いたことが好ましい。

【0014】

【作用】前記本発明の圧電素子材料の構成によれば、セラミックスの平均結晶粒径が0.5～5μmであり、かつ前記平均粒径の粒子が90重量%以上0.5～5μmの間に分布するPb系セラミックスを含むことにより、

圧電セラミックスの圧電特性、たとえば圧電定数  $d_{31}$  の絶対値が大きく、他の圧電定数  $d_{33}$  及び  $d_{15}$  の値も大きい圧電セラミックスを得ることができる。

【0015】前記において、平均結晶粒径が  $1 \sim 3 \mu\text{m}$  であり、かつ前記平均結晶粒径の粒子が 75 重量%以上  $1 \sim 3 \mu\text{m}$  の間に分布する Pb 系セラミックスを含むという好ましい構成によれば、粒界部に存在する気孔の大きさが緻密なセラミックスの場合、その結晶粒子径に依存して十分小さくなるか、または非常にその数も減少し、材料の持つ特性を十分に発揮することができる。

【0016】また前記において、圧電素子材料組成が一般式  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{ATiBZrC}\text{O}_3$  で示され、(但し  $A+B+C=1$ )

$$0.20 \leq A \leq 0.30$$

$$0.30 \leq B \leq 0.45$$

$$0.30 \leq C \leq 0.40$$

$$0.01 \leq x \leq 0.20$$

を満足する基本組成を主成分とするという好ましい構成によれば、モルフォトピック フェイズ バウンダリ付近の組成となり、比誘電率  $\epsilon_r$ 、及び電気機械結合係数  $k_p$  及び  $k_{31}$  が大きく、圧電定数  $d_{31}$  の絶対値の大きな材料を得ることができる。

【0017】また前記において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 0.01 ~ 0.2 重量%の範囲存在させるという好ましい構成によれば、焼成温度が低下する分より微細な結晶粒子径を持ちかつ緻密なセラミックスが得られ、圧電定数の絶対値の大きな材料を得ることができる。

【0018】また前記構成において、組成が一般式  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{ATiBZrC}\text{O}_3$  で示され、(但し  $A+B+C=1$ )

$$0.40 \leq A \leq 0.55$$

$$0.15 \leq B \leq 0.30$$

$$0.10 \leq C \leq 0.30$$

を満足する基本組成を主成分とするという好ましい構成によれば、モルフォトピック フェイズ バウンダリ付近の組成となり、比誘電率  $\epsilon_r$ 、及び電気機械結合係数  $k_p$  及び  $k_{31}$  が大きく、圧電定数  $d_{31}$  の絶対値の大きな材料を得ることができる。

【0019】また前記において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 0.01 ~ 0.5 重量%の範囲存在させるという好ましい構成によれば、焼成温度が低下する分より微細な結晶粒子径を持ちかつ緻密なセラミックスが得られ、圧電定数の絶対値の大きな材料を得ることができる。

【0020】また前記構成において、組成が一般式  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{ATiBZrC}\text{O}_3$  で示され、(但し  $A+B+C=1$ )

$$0.35 \leq A \leq 0.55$$

$$0.15 \leq B \leq 0.40$$

$$0.15 \leq C \leq 0.40$$

$$0.01 \leq x \leq 0.10$$

を満足する基本組成を主成分とするという好ましい構成によれば、キュリー点が下がる分比誘電率の値が大きくなり、かつモルフォトピックフェイズ バウンダリ付近の組成となり、圧電定数  $d_{31}$  の絶対値の大きな材料を得ることができる。

【0021】また前記において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 0.01 ~ 0.5 重量%の範囲存在させるという好ましい構成によれば、焼成温度が低下する分より微細な結晶粒子径を持ちかつ緻密なセラミックスが得られ、圧電定数の絶対値の大きな材料を得ることができる。

【0022】また前記において、一般式  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{BTiCZrD}\text{O}_3$  で示され、(但し  $A+B+C=1$ )

$$0.25 \leq A \leq 0.45$$

$$0.20 \leq B \leq 0.35$$

$$0.20 \leq C \leq 0.40$$

を満足する基本組成を主成分とする圧電素子材料に対して、Pb の一部分を、アルカリ土類金属及び希土類元素のなかから選ばれた少なくとも 1 種の金属で 0.01 ~ 0.2 モル%置換し、かつ副成分として、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 0.01 ~ 0.5 重量%存在させるという好ましい構成によれば、モルフォトピック フェイズバウンダリ付近の組成となり、比誘電率  $\epsilon_r$ 、及び電気機械結合係数  $k_p$  及び  $k_{31}$  が大きく、圧電定数  $d_{31}$  の絶対値の大きな材料を得ることができる。

【0023】また前記において、組成が一般式  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{A}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{BTiCZrD}\text{O}_3$  または、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{A}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{BTiCZrD}\text{O}_3$  または  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{A}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{BTiCZrD}\text{O}_3$  で示され、(但し  $A+B+C+D=1$ )

$$0.05 \leq A \leq 0.55$$

$$0.05 \leq B \leq 0.55$$

$$0.15 \leq C \leq 0.30$$

$$0.15 \leq D \leq 0.30$$

$$0.01 \leq x \leq 0.20$$

を満足する基本組成を主成分とする圧電素子材料に対して、副成分として、希土類元素の酸化物から選ばれた少なくとも 1 種を 0.01 ~ 0.5 重量%、及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 0.05 ~ 0.5 重量%添加含有してなるという好ましい構成によれば、前記と同様、圧電定数  $d_{31}$  の絶対値の大きな材料を得ることができる。

【0024】次に本発明の圧電素子材料の製造方法の構成によれば、粉体の平均粒子径が  $0.4 \mu\text{m}$  以下で、かつ前記粉体の粒度分布が前記平均粒子径の 2 倍以上の大きさの粒子の割合を 7 重量%以上含む微粉体を焼結前原料粉体として用い、焼結前原料粉体を焼結してセラミックスの平均結晶粒径が  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、かつ前記平均粒径の粒子が 90 重量%以上  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$  の間に分布す

るPb系セラミックスを含む圧電素子材料を得ることにより、前記本発明の圧電素子材料を効率良く合理的に製造することができる。

【0025】前記において、粉体媒液の体積が粉体の真の体積の4倍以下の量でかつ分散剤を添加して粉碎し、かつ0.6mm以下の微小な玉石を用いたという好ましい構成によれば、高濃度媒液でありながら流動性が良好な媒液であるので、均質性に優れ、微小な玉石を用いているため、接触表面積も増え、また通常の粉碎時間では困難な粒径まで微粉碎できる。また、圧電セラミックスの平均結晶粒径が1～5μm以下であり、均一な組織よりなるようにするのが好ましい。また、その密度が97%以上であり、気孔をほとんど含まないような組織を持つようにするのが好ましい。

【0026】

【実施例】以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。本発明で用いる圧電セラミックスとしては、一例として $Pb_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})ATiBZrCO_3$  或いは、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})ATi-BZrCO_3$  或いは $Pb(Ni_{1/3}Ta_{2/3})ATiBZrCO_3$  (但し $A+B+C=1$ ) で示され、或いは $Pb_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})A(Ni_{1/3}Nb_{2/3})BTiCZrDO_3$  または、 $Pb_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})A(Ni_{1/3}Ta_{2/3})BTiCZrDO_3$  または $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})A(Ni_{1/3}Ta_{2/3})BTiCZrDO_3$  (但し $A+B+C+D=1$ ) で示され、これら材料系の焼結性を上げ、低温でも焼結でき、その微細構造を制御したような圧電セラミックス作製することとその製造方法を確立することを本発明の目的とする。その際、製造方法としては原料粉体の微粉碎を行うなどの方法がとられているが、その粉碎に関して、有機溶剤を分散剤として混入して高濃度のスラリーを用いるのだが、スラリーの水素イオン濃度を大きく変えてしまうような原料粉を用いる場合そのスラリーの水素イオン濃度を調整して、スラリーのゲル化を防ぐことも重要である。

【0027】本発明の一例を示すと、圧電セラミックス粉末として組成が $Pb_{0.9}Sr_{0.1}(Mg_{1/3}N$

$b_{2/3})_{0.255}Ti_{0.38}Zr_{0.365}$ 、及び $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.45}Ti_{0.35}Zr_{0.2}O_3$  など原料粉末を媒体攪拌ミルを用いて、直径0.6mmのジルコニア玉石と共に、有機系の分散剤及び水を加え、平均粒子径約0.2μmに粉碎したのち乾燥させ、造粒した。この粉体を、金型を用いて直径13mm、厚さ約1mmの円板状の成形体を作製し、通常の焼成温度よりも低温で2時間焼成し、微細構造を制御した圧電セラミックスを製造する。

【0028】なお以下の実施例においては、 $\epsilon$ ：誘電率、 $\epsilon_0$ ：真空中の誘電率、 $k_p$ ：径方向振動の電気機械結合係数、 $d_{31}$ ：分極軸と垂直な方向の圧電定数をそれぞれ示す。

【0029】（実施例1）原料粉末として $PbO$ 、 $SrCO_3$ 、 $MgO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ を用い、組成は第1表のようになるようにした。所定の組成に配合した混合粉体に純水及び分散剤を加えてスラリーとし、媒体攪拌ミルを用いて混合粉碎を行った。混合粉碎後の平均粒径はレーザ式粒子径測定器で測りながら、各組成とも0.2μm以下なるようにした。得られた混合粉を2時間仮焼した。さらに媒体攪拌ミルを用いて、直径0.6mmのジルコニア玉石と共に、有機系の分散剤及び水を加え、平均粒子径約0.4μm以下に粉碎した。比較例のため粉碎の進んでいない平均粒子径の異なる粉碎も行った。これを乾燥させ焼結前の原料粉末を得た。この粉末を有機バインダーと共にまぜ、500μmの篩を通過させて整粒した。この粉体を、金型を用いて直径13mm、厚さ約1mmの円板状の成形体を作製し、これを電気炉で2時間焼成し、圧電セラミックスを作製した。昇温・降温速度は300℃/hである。次に、各々試料の両面にCr-Auの蒸着電極を付与し、その後120℃のシリコンオイル中で両電極間に3kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理し、圧電素子を得た。この試料について、圧電特性を測定し、またSEM写真より微細構造の観察を行い結晶粒径の分布をインターセプト法によりもとめた。測定結果を（表1）に示す。

【0030】

【表1】



Pb <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> (Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) <sub>A</sub> Ti <sub>B</sub> Zr <sub>C</sub> O <sub>3</sub>									
No.	x	A	B	C	平均粒径 μm	$\epsilon/\epsilon_0$	k <sub>p</sub> %	d <sub>31</sub> × 10 <sup>-10</sup> m/V	平均結晶粒径 μm
* 1	0.1	0.255	0.4	0.345	0.37	4653	54.3	-2.25	2.5
* 2	0.1	0.255	0.395	0.35	0.36	5042	57.8	-2.44	2.4
* 3	0.1	0.255	0.39	0.355	0.33	5350	60.9	-2.85	2.9
* 4	0.1	0.255	0.385	0.36	0.39	5470	65.7	-3.28	2.1
* 5	0.1	0.255	0.38	0.365	0.37	5320	66.5	-3.27	2.5
* 6	0.1	0.255	0.375	0.37	0.36	4570	66.2	-3.02	2.4
* 7	0.1	0.255	0.37	0.375	0.37	3850	63.2	-2.35	2.5
* 8	0.1	0.255	0.365	0.38	0.36	3160	60.6	-1.74	2.4
* 9	0.05	0.255	0.38	0.365	0.33	1880	64.0	-2.32	2.9
* 10	0.15	0.255	0.38	0.365	0.33	3300	65.5	-3.16	2.9
11	0.25	0.255	0.38	0.365	0.33	4890	65.2	-3.12	2.8
* 12	0.1	0.255	0.38	0.365	0.22	5303	67.7	-3.53	1.5
* 13	0.1	0.255	0.38	0.365	0.63	5218	66.6	-3.42	2.4
14	0.1	0.255	0.38	0.365	1.0	5342	63.3	-3.22	3.9
15	0.1	0.255	0.38	0.365	3.2	5071	59.9	-2.96	5.1

(備考) \* は本発明の範囲内 (以下の表においても同じ)

【0031】 (表1) から明らかなように、本発明の圧電セラミックスは、同一の組成のNo. 12 ~ No. 14 のいずれの圧電特性に関しても向上が見られる。本実施例では、平均粒子径が0.4 μm以下の微粉体を用いることにより、1200℃の低温で焼成でき、微細構造の制御したことによって、圧電セラミックスの特性が大きく向上している。また、平均粉末粒径が0.22 μmのNo. 12 及び0.63 μmのNo. 13 はその平均粒子径の2倍以上の大きさの粉体の比率がそれぞれ3 wt%、6 wt%以上であり、No. 14、No. 15 のはそれぞれ8 wt% 13 wt%であった。即ち、比較例である粉体の粒度分布を平均粒子径の2倍以上の大きさの粉体の比率が7 wt%以上の微粉体から作製したNo. 14、及びNo. 15 は、微細構造の制御できておらず、同時に微粉碎もしていないため、結晶粒径が5.1 μmとなり、焼成温度も高く、特性も良くない。

【0032】 (実施例2) 原料粉末としてPbO、SrCO<sub>3</sub>、MgO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、組成は第2表のようになるようにした。所定の組成に配合した混合粉体に純水及び分散剤を加えてスラリーとし、媒体攪拌ミルを用いて混合粉碎を

行った。混合粉碎後の平均粒径はレーザ式粒子径測定器で測りながら、各組成とも0.2 μm以下なるようにした。得られた混合粉を2時間仮焼した。さらに媒体攪拌ミルを用いて、直径0.6 mmのジルコニア玉石と共に、有機系の分散剤及び水を加え、平均粒子径約0.4 μm以下に粉碎した。これを乾燥させ焼結前の原料粉末を得た。この粉末を有機バインダーと共にまぜ、500 μmの篩を通過させて整粒した。この粉体を、金型を用いて直径13 mm、厚さ約1 mmの円板状の成形体を作製し、これを電気炉で2時間焼成し、圧電セラミックスを作製した。昇温・降温速度は300℃/hである。次に、各々試料の両面にCr-Auの蒸着電極を付与し、その後120℃のシリコンオイル中で両電極間に3 kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理し、圧電素子を得た。この試料について、圧電特性を測定し、またSEM写真より微細構造の観察を行い結晶粒径の分布をインターセプト法によりもとめた。測定結果を(表2)に示す。

【0033】

【表2】

$\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_A\text{Ti}_B\text{ZrCO}_{3+Y}\text{Fe}_2\text{O}_3$									
No.	y	A	B	C	平均粒径 $\mu\text{m}$	$\epsilon/\epsilon_0$	$k_p$ %	$d_{31}\times 10^{-10}$ m/V	平均結晶粒径 $\mu\text{m}$
* 1	0	0.255	0.38	0.365	0.37	5130	63.7	-3.06	2.5
* 2	0.05	0.255	0.38	0.365	0.36	5420	64.9	-3.38	2.4
* 3	0.1	0.255	0.38	0.365	0.33	5360	65.2	-3.40	2.9
* 4	0.15	0.255	0.38	0.365	0.39	5270	64.7	-3.29	2.1
* 5	0.2	0.255	0.38	0.365	0.37	5120	62.5	-3.27	2.5
* 6	0.25	0.255	0.38	0.365	0.36	5050	61.5	-3.02	2.4
* 7	0.1	0.255	0.4	0.345	0.37	5150	58.2	-2.25	2.5
* 8	0.1	0.255	0.37	0.375	0.37	3850	61.7	-2.35	2.5
* 9	0.1	0.255	0.365	0.38	0.36	3160	59.6	-1.74	2.4

【0034】（表2）から明らかなように、本実施例のNo. 2～No. 9の圧電セラミックスは、単一の組成のNo. 1よりも、圧電特性の向上が見られる。本実施例では、粒径分布の調整された平均粒子径が $0.4\mu\text{m}$ 以下の微粉体を用いさらに $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を添加することにより、 $1200^\circ\text{C}$ の低温で焼成でき、微細構造を制御したことによって、圧電セラミックスの特性が大きく向上している。

【0035】（実施例3）原料粉末として $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ を用い、組成は第3表のようになるようにした。所定の組成に配合した混合粉体に純水及び分散剤を加えてスラリーとし、媒体攪拌ミルを用いて混合粉碎を行った。混合粉碎後の平均粒径はレーザ式粒子径測定器で測りながら、各組成とも $0.2\mu\text{m}$ 以下なるようにした。得られた混合粉を2時間仮焼した。さらに媒体攪拌ミルを用いて、直径 $0.6\text{mm}$ のジルコニア玉石と共に、有機系の分散剤

及び水を加え、平均粒子径約 $0.4\mu\text{m}$ 以下に粉碎した。比較例のため粉碎の進んでいない平均粒子径の異なる粉碎も行った。これを乾燥させ焼結前の原料粉末を得た。この粉末を有機バインダーと共にまぜ、 $500\mu\text{m}$ の篩を通過させて整粒した。この粉体を、金型を用いて直径 $13\text{mm}$ 、厚さ約 $1\text{mm}$ の円板状の成形体を作製し、これを電気炉で2時間焼成し、圧電セラミックスを作製した。昇温・降温速度は $300^\circ\text{C}/\text{h}$ である。次に、各々試料の両面に $\text{Cr}-\text{Au}$ の蒸着電極を付与し、その後 $120^\circ\text{C}$ のシリコンオイル中で両電極間に $3\text{kV}/\text{mm}$ の直流電界を30分間印加して分極処理し、圧電素子を得た。この試料について、圧電特性を測定し、またSEM写真より微細構造の観察を行い結晶粒径の分布をインターセプト法によりもとめた。測定結果を（表3）に示す。

【0036】

【表3】



$Pb_{1-x} Sr_x (Ni_{1/3} Nb_{2/3})_A Ti_B Zr_C O_3$									
No.	x	A	B	C	平均粉末粒径 $\mu m$	$\epsilon/\epsilon_0$	$k_p$ %	$d_{31} \times 10^{-10}$ m/V	平均結晶粒径 $\mu m$
* 1	0	0.4	0.38	0.22	0.35	4610	62.1	-3.08	2.7
* 2	0	0.45	0.365	0.185	0.32	5510	57.1	-2.78	2.3
* 3	0	0.45	0.360	0.190	0.35	5190	67.0	-3.53	2.0
* 4	0	0.45	0.355	0.195	0.34	6200	63.4	-3.48	2.6
* 5	0	0.45	0.350	0.200	0.35	5950	66.2	-3.66	2.0
6	0	0.45	0.350	0.200	3.2	5190	61.2	-3.03	5.5
* 7	0	0.45	0.345	0.205	0.36	5680	59.7	-3.03	2.8
* 8	0.02	0.45	0.375	0.37	0.36	4570	66.2	-3.02	2.4
* 9	0.05	0.45	0.37	0.375	0.37	3850	63.2	-2.35	2.5
10	0.07	0.45	0.365	0.38	0.36	3160	60.6	-1.74	2.4
11	0	0.475	0.165	0.360	2.9	5120	55.6	-2.63	6.3
12	0	0.475	0.170	0.355	2.8	5410	57.8	-2.89	6.3
13	0	0.475	0.175	0.350	2.6	5710	60.2	-3.23	6.1
14	0	0.475	0.180	0.345	2.7	5480	63.7	-3.37	5.8
15	0	0.475	0.185	0.340	3.1	4560	63.7	-3.02	6.1
16	0	0.475	0.190	0.335	3.0	3850	60.2	-2.51	5.9
17	0	0.475	0.195	0.330	3.2	3330	56.5	-2.13	6.2
18	0	0.475	0.200	0.325	3.2	2780	55.2	-1.85	6.2
*19	0	0.475	0.180	0.345	0.22	6420	66.3	-3.82	2.8
*20	0	0.5	0.175	0.325	0.28	6820	64.3	-3.77	2.9

【0037】（表3）から明らかなように、本実施例の圧電セラミックスは、同一の組成のNo. 1～No. 5及びNo. 7～No. 9及びNo. 19、20のいずれの圧電特性に関しても向上が見られる。本実施例では、粒径分布の調整された平均粒子径が $0.4 \mu m$ 以下の微粉体を用いることにより、 $1200^\circ C$ の低温で焼成でき、微細構造の制御したことによって、圧電セラミックスの特性が大きく向上している。微細構造の制御できていない比較例はいずれも微粉碎しておらず、結晶粒子径が $5 \mu m$ 以上となり、焼成温度も高く、特性も良くない。

【0038】（実施例4）原料粉末として $PbO$ 、 $SrCO_3$ 、 $MgO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ を用い、組成は第4表のようになるようにした。所定の組成に配合した混合粉体に純水及び分散剤を加えてスラリーとし、媒体攪拌ミルを用いて混合粉碎を行った。混合粉碎後の平均粒径はレーザ式粒子径測定器で測りながら、各組成とも $0.2 \mu m$ 以下なるようにした。得られた混合

粉を2時間仮焼した。さらに媒体攪拌ミルを用いて、直径 $0.6 mm$ のジルコニア玉石と共に、有機系の分散剤及び水を加え、平均粒子径約 $0.4 \mu m$ 以下に粉碎した。比較例のため粉碎の進んでいない平均粒子径の異なる粉碎も行った。これを乾燥させ焼結前の原料粉末を得た。この粉末を有機バインダーと共にまぜ、 $500 \mu m$ の篩を通過させて整粒した。この粉体を、金型を用いて直径 $13 mm$ 、厚さ約 $1 mm$ の円板状の成形体を作製し、これを電気炉で2時間焼成し、圧電セラミックスを作製した。昇温・降温速度は $300^\circ C/h$ である。次に、各々試料の両面に $Cr-Au$ の蒸着電極を付与し、その後 $120^\circ C$ のシリコンオイル中で両電極間に $3 kV/mm$ の直流電界を30分間印加して分極処理し、圧電素子を得た。この試料について、圧電特性を測定し、またSEM写真より微細構造の観察を行い結晶粒径の分布をインターセプト法によりとめた。測定結果を（表4）に示す。

【0039】

【表 4】

Pb (Ni <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> ) <sub>A</sub> Ti <sub>B</sub> Zr <sub>C</sub> O <sub>3</sub>									
No.	x	A	B	C	平均粒径 μm	ε / ε <sub>0</sub>	k <sub>p</sub> %	d <sub>31</sub> × 10 <sup>-10</sup> m/V	平均粒径 μm
* 1	0	0.450	0.350	0.200	3.3	9700	24.7	-1.34	6.4
* 2	0	0.400	0.382	0.218	3.5	5520	55.7	-3.16	6.3
* 3	0	0.375	0.398	0.227	3.5	4530	54.9	-3.04	6.7
* 4	0	0.350	0.414	0.236	3.4	3540	54.5	-2.16	6.1
* 5	0	0.300	0.445	0.255	3.6	1960	44.7	-1.09	6.2
* 6	0	0.380	0.405	0.215	3.4	5890	52.3	-2.45	6.5
* 7	0	0.380	0.400	0.220	3.6	6740	52.6	-2.85	6.4
* 8	0	0.380	0.395	0.225	3.9	6520	55.8	-2.94	6.2
* 9	0	0.380	0.390	0.230	3.5	6190	53.8	-2.86	6.4
*10	0	0.380	0.385	0.235	3.8	4420	46.0	-2.74	6.3
*11	0	0.450	0.350	0.200	0.35	9700	27.6	-1.59	2.8
*12	0	0.400	0.382	0.218	0.32	6010	57.8	-3.41	2.3
*13	0	0.375	0.398	0.227	0.35	5190	59.2	-3.29	2.6
*14	0	0.350	0.414	0.236	0.34	4150	55.7	-2.42	2.8
*15	0	0.300	0.445	0.255	0.35	2460	47.7	-1.36	2.4
*16	0	0.380	0.405	0.215	0.32	6600	53.9	-2.75	2.9
*17	0	0.380	0.400	0.220	0.36	7340	56.9	-3.10	2.3
*18	0	0.380	0.395	0.225	0.36	7110	58.3	-3.23	2.5
*19	0	0.380	0.390	0.230	0.37	6830	58.0	-3.15	2.6
*20	0	0.380	0.385	0.235	0.36	4980	50.6	-2.20	2.4

【0040】（表4）から明らかなように、本実施例のNo. 10～No. 20の圧電セラミックスは、いずれの同一組成のNo. 1～No. 10の圧電セラミックスと比較して圧電特性の向上が見られる。本実施例では、粒径分布の調整された平均粒子径が0.4μm以下の微粉体を用いることにより、低温で焼成でき、微細構造を制御したことによって、圧電セラミックスの特性が大きく向上している。

【0041】（実施例5）原料粉末としてPbO、SrCO<sub>3</sub>、MgO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>を用い、組成は第5表のようになるようにした。所定の組成に配合した混合粉体に純水及び分散剤を加えてスラリーとし、媒体攪拌ミルを用いて混合粉碎を行った。混合粉碎後の平均粒径はレーザ式粒子径測定器で測りながら、各組成とも0.2μm以下なるようにした。得られた混合粉を2時間仮焼した。さらに媒体攪拌ミルを用いて、直径0.6mmのジルコニア玉石と共に、有機系の分散剤

及び水を加え、平均粒子径約0.4μm以下に粉碎した。比較例のため粉碎の進んでいない平均粒子径の異なる粉碎も行った。これを乾燥させ焼結前の原料粉末を得た。この粉末を有機バインダーと共にまぜ、500μmの篩を通過させて整粒した。この粉体を、金型を用いて直径13mm、厚さ約1mmの円板状の成形体を作製し、これを電気炉で2時間焼成し、圧電セラミックスを作製した。昇温・降温速度は300℃/hである。次に、各々試料の両面にCr-Auの蒸着電極を付与し、その後120℃のシリコンオイル中で両電極間に3kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理し、圧電素子を得た。この試料について、圧電特性を測定し、またSEM写真より微細構造の観察を行い結晶粒径の分布をインターセプト法によりもとめた。測定結果を（表5）に示す。

【0042】

【表5】

$Pb_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_A(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_BTi_CZr_D O_3$										
No.	x	A	B	C	D	平均粒径 $\mu m$	$\epsilon/\epsilon_0$	$k_p$ %	$d_{31}\times 10^{-10}$ m/V	平均晶粒径 $\mu m$
* 1	0.02	0.05	0.35	0.35	0.25	0.35	5210	64.1	-3.45	2.7
* 2	0.04	0.10	0.21	0.35	0.34	0.32	5550	64.6	-3.53	2.3
* 3	0.06	0.15	0.14	0.36	0.35	0.35	5860	65.5	-3.58	2.0
* 4	0.08	0.20	0.07	0.36	0.37	0.34	5970	66.4	-3.60	2.6
$Pb_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_A(Ni_{1/3}Ta_{2/3})_BTi_CZr_D O_3$										
* 5	0.02	0.05	0.35	0.38	0.22	0.35	5880	60.8	-3.32	2.7
* 6	0.04	0.10	0.21	0.38	0.31	0.32	5510	62.5	-3.28	2.5
* 7	0.06	0.15	0.14	0.38	0.33	0.35	5350	63.0	-3.23	2.6
* 8	0.08	0.20	0.07	0.38	0.35	0.34	5140	63.4	-3.11	2.9
$Pb_{1-x}Sr_x(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_A(Ni_{1/3}Ta_{2/3})_BTi_CZr_D O_3$										
* 9	0	0.05	0.35	0.35	0.30	0.35	6510	59.4	-3.61	2.3
*10	0	0.10	0.21	0.35	0.34	0.32	6210	61.7	-3.58	2.4
*11	0	0.15	0.14	0.35	0.36	0.35	5990	62.9	-3.56	2.3
*12	0	0.20	0.07	0.36	0.37	0.34	5700	63.6	-3.55	2.7

【0043】（表5）から本実施例では、粒径分布の調整された平均粒子径が0.4  $\mu m$ 以下の微粉体を用いることにより、低温で焼成でき、微細構造を制御したことによって、従来の特性よりその特性が大きく向上している。

【0044】  
【発明の効果】以上のように、本発明の圧電セラミックスでは、媒体攪拌ミルによる微粉碎により焼成温度を低下させ微細構造を制御することにより、圧電セラミックスの圧電特性を向上させることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

H O 1 L 41/22

技術表示箇所

A